

(12) NACH DEM VERTRAG FÜR DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/005416 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09J 5/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007105

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juli 2003 (03.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 30 121.2 4. Juli 2002 (04.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STEPHAN, Oskar**

[DE/DE]; Kolpingstr.1/1, 68766 Hockenheim (DE).
WEIDL, Christian, Hubert [DE/DE]; Spelzenstr. 9,
68167 Mannheim (DE). **FRENZ, Volker** [DE/DE];
Siebenmorgenweg 8, 55246 Mainz-Kostheim (DE).
GÖRTH, Felix, Christian [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse
92, 67063 Ludwigshafen (DE). **BECK, Martin** [DE/DE];
Waldstrasse 31 b, 67133 Maxdorf (DE).

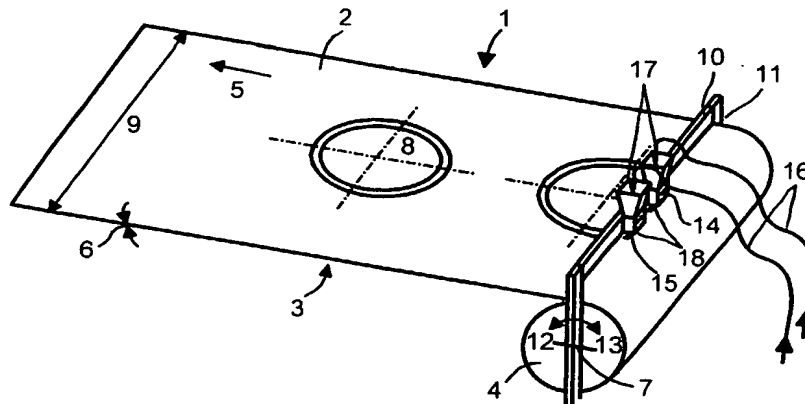
(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter;** Isen-
bruck/Bösl/Hörschler/Wichmann Huhn,
Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COATINGS STICKING DISCRETE PATTERNS ON A SUBSTRATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DISKRETEN MUSTERN KLEBENDER BESCHICHTUNGEN
AUF EINEM SUBSTRAT



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing discrete patterns of a sticking coating on a substrate, comprising the following steps: (a) moving continuously or discontinuously the substrate in a conveyor device; (b) flatly applying a low viscosity, polymerizable and/or cross-linkable precursor material of a sticking material through at least one opening substantially configured in the form of a slot of a movable application device on the substrate, whereby a pattern is produced by moving the application device relative to the substrate and (c) the applied precursor material is polymerized and/or crosslinked downstream of the application area.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von diskreten Mustern einer klebenden Beschichtung auf einem Substrat mit nachfolgenden Verfahrensschritten: (a) das Substrat wird kontinuierlich oder diskontinuierlich in eine Förderrichtung bewegt, (b) in einer Auftragszone wird ein niedrigviskoses, polymerisierbares und/oder vernetzbares Vorläufermaterial eines klebenden Materials durch mindestens eine im wesentlichen schlitzförmig konfigurierte Öffnung mindestens einer beweglichen Auftragseinrichtung flächig auf das Substrat aufgetragen, wobei durch Bewegung der Auftragseinrichtung relativ zum Substrat ein Muster erzeugt wird, (c) stromabwärts der Auftragszone wird das aufgetragene Vorläufermaterial polymerisiert und/oder vernetzt.



RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von diskreten Mustern klebender Beschichtungen auf einem Substrat

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von diskreten Mustern klebender Beschichtungen auf einem Substrat.

10 Bei der Herstellung von Hygieneartikeln, die am Körper angebracht werden, wie selbstklebenden Babywindeln und Inkontinenzwindeln, besteht das Problem, eine Schicht aus einem klebenden Material in einem bestimmten, diskreten Muster auf ein Substrat aufzubringen.

15 In Verbindung mit Hygieneartikeln, die am menschlichen Körper befestigt werden, werden häufig klebende Materialien auf Basis sogenannter Hydrogele eingesetzt. Dabei handelt es sich um Wasser enthaltende Gele auf Basis hydrophiler, wasserunlöslicher Polymere, die ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Daneben enthalten die Klebeschichten Hydrokolloide wie Stärke, modifizierte Stärke, Celluloseester, Pflanzengummi oder
20 Carboxypolymethylen und/oder Präpolymere, teilvernetzte Polymere, Polymermischungen, verzweigte Polymere sowie Pfropf(co)polymere davon.

Klebeschichten aus Hydrogelen werden durch Photopolymerisation von Lösungen geeigneter Vorläuferverbindungen wie Lösungen geeigneter hydrophiler Monomere oder
25 geeigneter unvernetzter hydrophiler Polymere oder deren Mischungen in Gegenwart von Vernetzern erhalten. Dabei wird ein Substrat mit einer Lösung der Vorläuferverbindungen beschichtet und die Schicht durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung photopolymerisiert bzw. photovernetzt oder durch andere geeignete Verfahren polymerisiert oder vernetzt. Aus dem so erhaltenen, mit einer Klebeschicht beschichteten
30 Substrat werden Muster in der gewünschten Form ausgestanzt und beispielsweise bei der Herstellung der genannten Hygieneartikel eingesetzt.

Das Verfahren ist umständlich und weist den Nachteil auf, dass große Mengen an Verschnitt entstehen, die als Abfall anfallen.

35

Gießauftragsverfahren der genannten Art werden beispielsweise in F. W. v. Bach, T. Duda, Moderne Beschichtungsverfahren, Wiley-VCH Weinheim, Berlin, New-York, 2000, oder

in K. W. Mertz, Praxishandbuch moderne Beschichtungen, Hanser, 2001, beschrieben. Mit den Gießauftragsverfahren des Standes der Technik ist es nicht möglich, niedrigviskose Flüssigkeiten kantensauber in diskreten Formen aufzutragen.

- 5 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von diskreten Mustern einer klebenden Beschichtung auf einem Substrat bereitzustellen, das wirtschaftlich ist und die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

10 Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von diskreten Mustern einer klebenden Beschichtung auf einem Substrat mit nachfolgenden Verfahrensschritten:

- (a) das Substrat wird kontinuierlich oder diskontinuierlich in eine Förderrichtung bewegt,
- 15 (b) in einer Auftragszone wird ein niedrigviskoses, polymerisierbares und/oder vernetzbares Vorläufermaterial eines klebenden Materials durch mindestens eine im wesentlichen schlitzförmige Öffnung mindestens einer beweglichen Auftragseinrichtung flächig auf das Substrat aufgetragen, wobei durch Bewegung der Auftragseinrichtung relativ zum Substrat ein Muster erzeugt wird,
- 20 (c) stromabwärts der Auftragszone wird das aufgetragene Vorläufermaterial polymerisiert und/oder vernetzt.

Gegebenenfalls wird in einem sich anschließenden Schritt

- 25 (d) das polymerisierte und/oder vernetzte Material nachbehandelt, veredelt und/oder konfektioniert.

30 Das niedrigviskose Vorläufermaterial wird im allgemeinen in einer Schichtdicke von 0,3 bis 5 mm, bevorzugt 0,5 bis 2 mm, auf das Substrat aufgebracht.

Mit den bekannten Gießauftragsverfahren des Standes der Technik konnten nur sehr dünne Schichten aufgetragen werden.

- 35 Das Substrat wird kontinuierlich oder diskontinuierlich in eine Förderrichtung bewegt. Dabei passiert das Substrat eine Auftragszone und eine Polymerisations- und/oder

Vernetzungszone. Üblicherweise liegt das Substrat als Substrat-Band vor, das stromaufwärts der Auftragzone von einer Bandrolle abgerollt und stromabwärts der Polymerisations- und Vernetzungszone, gegebenenfalls nach Verbinden mit einer Schutzfolie, wieder zu einer Bandrolle aufgerollt wird. Bevorzugt umfasst das

5 erfindungsgemäße Verfahren das Beschichten des Substrates, das Polymerisieren und/oder Vernetzen der Beschichtung, gegebenenfalls Nachbehandlung durch Aufbringen einer oder mehrerer weiterer Komponenten, das Abdecken mit einer Schutzfolie sowie das Aufrollen des gebildeten Folienvverbundes. An Stelle des Abrollens und erneuten Aufrollens des

10 Materials ist es auch möglich, Girlanden (festooning), Bögen (sheets) oder andere geeignete Methoden zur Lagerung, zum Transport und zum Vertrieb von flächigem (sheet-like) Material zu verwenden.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird die mindestens eine Auftragseinrichtung mittels eines Roboterarms, der zumindest in der Substratebene, üblicherweise jedoch in

15 allen drei Raumrichtungen frei beweglichen ist, in der Substratebene bewegt und werden durch die Bewegung des Roboterarms relativ zum Substrat während des Auftragens des niedrigviskosen Vorläufermaterials die Muster erzeugt. Während des Auftragens kann das Substrat weiter in Förderrichtung bewegt werden, da der Roboterarm so programmiert werden kann, dass seine Bewegung die Bewegung des Substrates ausgleicht.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die mindestens eine Auftragseinrichtung entlang einer Translationseinrichtung in einem Winkel zur Förderrichtung des Substrats bewegt. Die Beschichtungsmuster werden so durch die Bewegung des Substrats in Förderrichtung und die dazu transversale Bewegung der

25 Auftragseinrichtung erzeugt. Zweckmäßigerweise ist die Translationseinrichtung senkrecht zur Förderrichtung angeordnet und erfolgt die Bewegung der mindestens einen Auftragseinrichtung senkrecht zur Förderichtung des Substrats, es ist aber auch ohne weiteres möglich, die Translationseinrichtung in einem von 90° verschiedenen Winkel anzuordnen.

30 Besonders bevorzugt sind an der Translationseinrichtung zwei Auftragseinrichtungen vorgesehen, die getrennt entlang der Translationseinrichtung bewegt werden können. So können geschlossene Muster erzeugt werden, beispielsweise durch Auseinander- und Zusammenbewegen der Auftragseinrichtungen ringförmig geschlossene, beispielsweise

35 kreisförmige oder ovale Muster.

Es ist auch möglich, ringförmig geschlossene Muster mit nur einer entlang einer Translationseinrichtung beweglichen Auftragseinrichtung zu erzeugen, indem man während des Auftragsvorganges das Substrat zunächst in Förderrichtung bewegt, wobei ein Teil des Musters erzeugt wird, und anschließend zur Vervollständigung des Musters die

5 Bewegungsrichtung des Substrats kurzzeitig umkehrt.

Das polymerisierbare und/oder vernetzbare niedrigviskose Vorläufermaterial wird flächig auf das Substrat aufgetragen, das heißt die Auftragsdicke der Schicht ist klein gegenüber der Auftragsbreite der Schicht. Die Auftragsbreite kann durch Schrägstellen der

10 schlitzförmigen Öffnung der Auftragseinrichtung variiert werden.

Bevorzugt beträgt die Auftragsbreite der Schicht 3 bis 50 mm.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte bewegliche Auftragseinrichtung ist

15 weitestgehend miniaturisierbar. Ihre Abmessungen werden nur durch die Größe der verfügbaren Technik limitiert.

Stromabwärts der Auftragszone wird das musterförmig aufgetragene polymerisierbare und/oder vernetzbare Vorläufermaterial polymerisiert und/oder vernetzt, und so schließlich

20 eine musterförmige, klebende Beschichtung erhalten. Bevorzugt ist das Vorläufermaterial photopolymerisierbar und/oder strahlungsvernetzbar. Die Photopolymerisation und/oder Strahlungsvernetzung kann durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung, beispielsweise mit Elektronenstrahlung, vorzugsweise mit UV-Strahlung, bewirkt werden, wobei in dem Vorläufermaterial geeignete Initiatoren enthalten sein können.

Die Photopolymerisation und/oder Strahlungsvernetzung kann in einer speziellen Vernetzungsatmosphäre durchgeführt werden, beispielsweise in einem einfachen Behälter mit einem Eintrittsschlitz und einem Austrittsschlitz für das Substrat und strahlungsdurchlässigen Fenstern, der mit einem geeigneten Gasgemisch begast wird.

30 Geeignete Gase sind beispielsweise Edelgase, Stickstoff, Kohlendioxid oder sauerstoffhaltige Gasgemische, die weniger Sauerstoff als Luft enthalten (Magerluft).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die klebende Beschichtung aus Hydrogel bildenden Polymeren gebildet. Hydrogel bildende Polymere sind insbesondere

35 Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage,

Kammpolymere und Polymernetzwerke, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate, Alginate und Carrageenane.

5

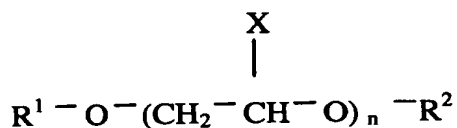
Dementsprechend enthält das niedrigviskose, polymerisierbare oder vernetzbare Vorläufermaterial entsprechende polymerisierbare und/oder vernetzbare Monomere und/oder Polymere und Vernetzer, die bei Vernetzung Hydrogel bildende, vernetzte Polymere bilden, und geeignete Initiatoren. Ferner kann das vernetzbare Vorläufermaterial

10 Hydrokolloide, Weichmacher, Polyole, Kohlenhydrate, Polyether, Polysaccharide, Stabilisatoren, Verdicker, Rheologiemodifizierer, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Hautpflegemittel, antibakterielle oder bakteriostatisch wirkende Agenzien, Füllstoffe wie anorganische oder organische Kolloide, Pigmente, wasserlösliche Salzverbindungen, Bentonite, Silikate, Titandioxid, Nanopartikel, Tenside, Konservierungsmittel, Farbstoffe,

15 Duftstoffe und Wasser enthalten.

Geeignete Polymere können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie weitere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und

20 Polypropylenoxide, Polyelektrolyte, Polyether, Polyamine, Polyamide sowie hydrophile Polyester. Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel



25 worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acyl,
 X Wasserstoff oder Methyl und
 n eine ganze Zahl von 1 bis 10000

30

bedeuten.

R^1 und R^2 bedeuten bevorzugt Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, $(\text{C}_2\text{-C}_6)$ -Alkenyl oder Phenyl.

Bevorzugte Hydrogel bildende Polymere sind Polymere mit Säuregruppen, die in Form ihrer Salze, in der Regel der Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, vorliegen. Derartige Polymere quellen bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten besonders stark zu Gelen auf.

- 5 Bevorzugt sind Polymere, die durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren oder deren Salzen erhalten werden. Ferner ist es möglich, Monomere ohne Vernetzer zu (co)polymerisieren und nachträglich zu vernetzen.
- 10 Säuregruppe tragenden Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃-bis C₂₅-Carbonsäuren oder Anhydride wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Weiterhin kommen monoethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren und deren Salze in
- 15 Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfomethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander
- 20 eingesetzt werden.

- Bevorzugte Monomere, die in dem niedrigviskosen Vorläufermaterial enthalten sein können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure und deren Derivate und Salze. Ebenfalls geeignet sind Mischungen dieser Säuren und
- 25 deren Salze, z. B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

- Zur Optimierung von Eigenschaften der klebenden Beschichtung können in dem vernetzbaren, niedrigviskosen Vorläufermaterial wasserlösliche oder wasserdispergierbare
- 30 Monomere und zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Verbindungen enthalten sein, die keine Säuregruppen tragen, aber mit den Säuregruppen tragenden Monomeren copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure, z. B. Acrylamid, Methacrylamid und
- 35 N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methylvinylacetamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weitere geeignete Verbindungen sind beispielsweise Vinylester von

gesättigten C₁- bis C₄-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z. B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder
5 Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z. B. Maleinsäuremonomethylester, N-Vinylactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z. B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atome, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und
10 Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M_n) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert.-Butylstyrol.

15 Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere können auch in Mischung mit anderen Monomeren eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis. Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere können dem niedrigviskosen Vorläufermaterial in Mengen zwischen 0 und 90 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 20 Gew.-% zugesetzt sein.

20 Bevorzugte Hydrogel bildende, vernetzte Polymere sind aus 60 – 100 Gew.-% Säuregruppen tragenden, monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls in ihre Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze überführt wurden, und aus 0 – 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, keine Säuregruppen tragenden,
25 monoethylenisch ungesättigten Monomeren zusammengesetzt.

Besonders bevorzugt sind vernetzte Polymere aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren und/oder deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen. Insbesondere werden vernetzte Polyacrylsäuren bevorzugt, deren Säuregruppen zu 10 – 100 % als
30 Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen.

Als Vernetzer können Verbindungen fungieren, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylat und Polyethylen-
35 glykoldimethacrylat, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacrylat,

Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandiol-dimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylat von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, 5 zweifach bzw. mehrfach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Dialkyldiallylammonium-halogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichtes von 106 bis 4000, Trimethylolpropan- 10 diallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Ethylenglykoldiglycidylether oder Polyethylenglykoldiglycidylether mit 2 Mol Pentaerythritoltriallylether oder Allylalkohol, und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z. B. N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylat und Polyethylenglykoldimethacrylat, die sich von 15 Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylharnstoff.

20

Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen, der Monomeren zu reagieren. 25 Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen. Verwendung finden können z. B. Hydroxyalkylester der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole 30 wie z. B. N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkyl-aminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und 35 Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Ester werden vorzugsweise in quaternisierter

Form oder als Salz eingesetzt. Weiterhin kann z. B. auch Glycidyl(meth)acrylat eingesetzt werden.

- Weiterhin kommen als Vernetzer Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die in der Lage sind, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen der Monomeren zu reagieren. Die hierfür geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d. h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind
- 5 Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Triethanolamin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Ethanolamin, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, 10 Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)-propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und α -Methylepifluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat und 20 Hexamethylendiisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazolidone, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, ferner polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere 25 von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaternisiert sind.
- 30 Weitere geeignete Vernetzer sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind Magnesium-, Calcium-, Barium-, Aluminium-, Chrom-, Titan- und Zirkonionen. Diese Vernetzer werden beispielsweise als Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate eingesetzt. Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die ebenfalls in der Lage sind, ionische 35 Vernetzungen auszubilden, beispielsweise Polyamine oder deren quaternisierte Salze. Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin,

Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4000000.

Die Vernetzer sind in dem polymerisierbaren und/oder vernetzbaren, niedrigviskosen Vorläufermaterial üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 20 und vorzugsweise von 0,01 bis 5 Gew.-% enthalten.

Die Photopolymerisation und/oder Strahlungsvernetzung des musterförmig auf das Substrat aufgetragenen niedrigviskosen Vorläufermaterials zu den klebenden Beschichtungen kann in Gegenwart eines geeigneten Initiators erfolgen. Als Initiatoren können alle bei Bestrahlung mit UV-Licht oder Elektronenstrahlung in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaaryl-bisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethyl-amino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis(p-azido-benzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, angewendet.

Geeignete UV-vernetzter sind allgemein alle Moleküle, die bei Bestrahlung mit UV-Licht eine Vernetzungsreaktion initiieren. Weitere Beispiele sind Vinylether, Vinylcaprolactam, Laromer®-Marken wie Laromer® TMPTA, Laromer®BDDA, Laromer® HDDA, Laromer® TPGDA, Laromer®DPGDA, Laromer® UR8837 und Laromer® TBCH.

Das polymerisierbare und/oder vernetzbare, niedrigviskose Vorläufermaterial enthält ferner üblicherweise einen oder mehrere Weichmacher. Geeignete Weichmacher sind Wasser, Alkohole, Polyole wie Glycerin oder Sorbitol, Glykole und Glykolether wie Polyalkylenglykolmono- oder -diether, Polyalkylenglykolmono- oder -diester, Glykolate, Glycerin- und Sorbitanester, Weinsäure- oder Zitronensäureester, von Imidazolen

abgeleitete amphotere Tenside, Lactame, Amide, Polyamide, quaternäre Ammoniumverbindungen, Kondensationsprodukte von Polyethylenimin und Epichlorhydrin, Phthalate, Adipate, Stearate, Palmitate, Sebacate und Myristate sowie natürliche oder synthetische Öle wie Pflanzenöle oder Mineralöle.

5

Bevorzugte Weichmacher sind Polyole, Polyethylenglykol, Glycerin, Sorbitol, Polysaccharide, Polyvinylalkohol, Wasser und deren Gemische.

10

Die Weichmacher sind üblicherweise in Mengen von 5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller in dem strahlungsvernetzbaren, niedrigviskosen Vorläufermaterial enthaltenen Komponenten, enthalten.

15

Weiterhin kann das niedrigviskose Vorläufermaterial Hydrokolloide wie Stärke, modifizierte Stärke wie Dextrin, Celluloseester wie Carboxymethylcellulose, Pflanzengummi wie Pectin Karaya, Gelatine, Guar Gum, Gummiarabicum, Johannisbrot-Gummi oder Carboxypolymethylen enthalten.

20

Das niedrigviskose, polymerisierbare und/oder vernetzbare Vorläufermaterial weist üblicherweise eine Viskosität zwischen 50 und 10000 mPas , vorzugsweise zwischen 50 und 1000 mPas auf.

25

Geeignete Substrate, auf die das polymerisierbare und/oder vernetzbare, niedrigviskose Vorläufermaterial aufgetragen wird, sind PU-Schäume, Nonwoven-Materialien wie Polyethylen/Polypropylen-Nonwoven-Materialien, Papier, Textilien, Vliesstoffe nach ISO 9092 / EN 29092, Metallfolien oder Kunststofffolien.

30

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

Figur 1 eine Skizze einer Vorrichtung zum Auftragen eines niedrigviskosen, strahlungsvernetzbaren Vorläufermaterials auf ein bahnförmiges Substrat,

35

Figur 2 eine Hälfte einer Auftragseinrichtung mit schlitzförmiger Öffnung.

- Die in Figur 1 dargestellte Vorrichtung 1 zum Auftragen eines niedrigviskosen, strahlungsvernetzbaren Vorläufermaterials auf ein bahnförmiges Substrat besteht im wesentlichen aus einer Translationseinrichtung 10 auf einem Support 11 mit entlang der Translationseinrichtung beweglicher erster und zweiter Auftragseinrichtung 14 bzw. 15 mit Trichtern 17 und Zuleitungen 16. Den Trichtern 17 der Auftragseinrichtungen 14 und 15 wird während des Betriebs der Vorrichtung durch die Zuleitungen 16 das niedrigviskose, polymerisierbare und/oder vernetzbare Material zugeführt, wobei die Zufuhr durch nicht eingezeichnete Ventile reguliert wird. Ein Substrat 2 wird von einer unterhalb der Auftragseinrichtungen 14 und 15 auf einer Achse 7 drehbar gelagerte Substratvorratsrolle 4, welche in eine erste und eine zweite Drehrichtung 12 bzw. 13 drehbar ist, abgerollt und dadurch in Förderrichtung 5 bewegt. Das Substrat 2 mit einer Substratstärke 6 und einer Substratbreite 9 weist eine Oberseite 1 und eine Unterseite 3 auf. Mittels der Auftragseinrichtungen 14 und 15 wird jeweils ein Materialauftrag 19 aus niedrigviskosem, strahlungsvernetzbarem Vorläufermaterial auf die Oberseite 3 des Substrats 2 aufgebracht. Durch Auseinander- und Zusammenbewegen der Auftragseinrichtungen 14 und 15 entlang der Translationseinrichtung 10 während der Bewegung des Substrats 2 in Förderrichtung 5 erfolgt der Materialauftrag in frei wählbaren, diskreten offenen oder geschlossene Mustern 8 auf dem Substrat 2.
- Die in Figur 2 dargestellte Auftragseinrichtung weist einen Zulauf 19, eine Verteilkammer 20, einen Zuführschlitz 21 und eine Austrittsöffnung 22 auf.

Teileliste

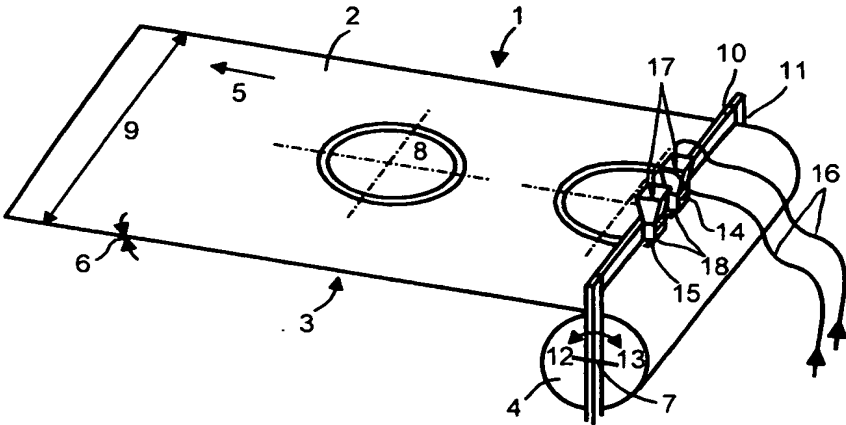
	1	Oberseite
5	2	Substrat
	3	Unterseite
	4	Substratvorratsrolle
	5	Förderrichtung
	6	Substratstärke
10	7	Drehachse
	8	diskretes Muster
	9	Substratbreite
	10	Translationseinrichtung
	11	Support
15	12	erste Drehrichtung
	13	zweite Drehrichtung
	14	erste Auftragseinrichtung
	15	zweite Auftragseinrichtung
	16	Zuleitung
20	17	Trichter
	18	Materialauftrag
	19	Zulauf
	20	Verteilkammer
	21	Zuführschlitz
25	22	Austrittsöffnung

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von diskreten Mustern einer klebenden Beschichtung auf einem Substrat mit nachfolgenden Verfahrensschritten:
- (a) das Substrat wird kontinuierlich oder diskontinuierlich in eine Förderrichtung bewegt,
- 10 (b) in einer Auftragszone wird ein niedrigviskoses, polymerisierbares und/oder vernetzbares Vorläufermaterial eines klebenden Materials durch mindestens eine im wesentlichen schlitzförmig konfigurierte Öffnung mindestens einer beweglichen Auftragseinrichtung flächig auf das Substrat aufgetragen, wobei durch Bewegung der Auftragseinrichtung relativ zum Substrat ein
- 15 Muster erzeugt wird,
- (c) stromabwärts der Auftragszone wird das aufgetragene Vorläufermaterial polymerisiert und/oder vernetzt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das niedrigviskose Vorläufermaterial in einer Schichtdicke von 0,3 bis 5 mm auf das Substrat aufgebracht wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das niedrigviskose Vorläufermaterial in einer Auftragsbreite von 3 bis 50 mm auf das Substrat aufgebracht wird.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das niedrigviskose Vorläufermaterial eine Viskosität zwischen 50 und 10000 mPas aufweist.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Auftragseinrichtung mittels eines in der Substratebene frei beweglichen Roboterarms bewegt wird.

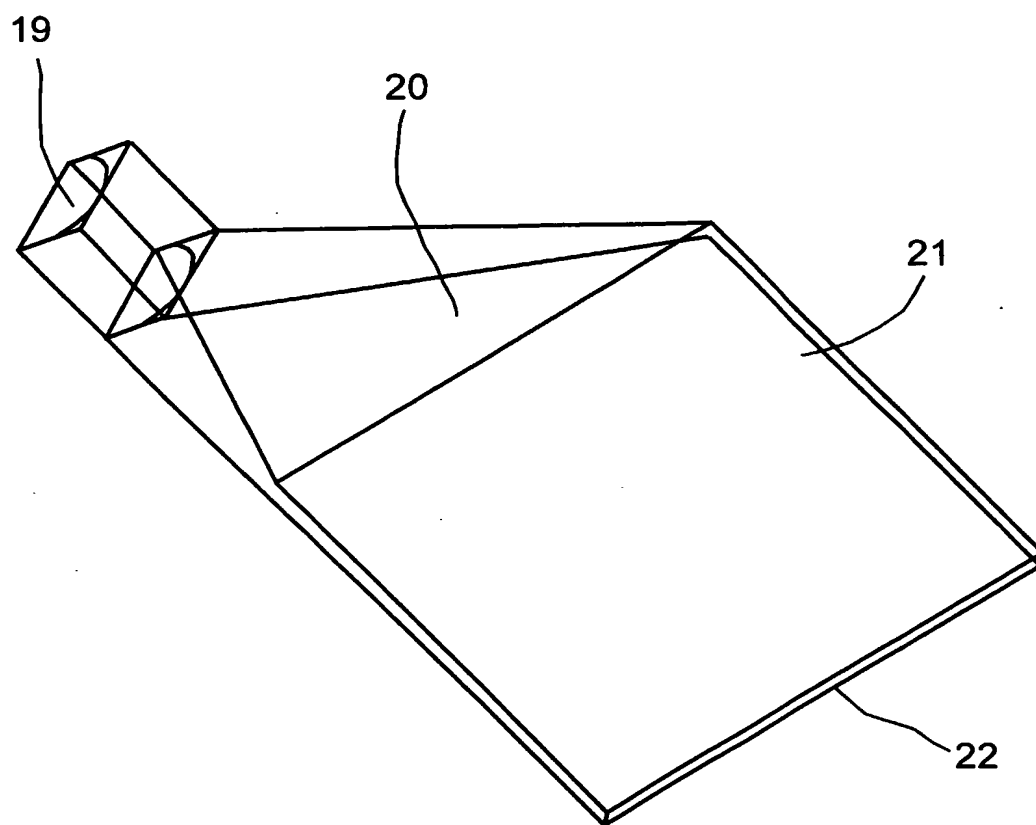
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Auftragseinrichtung entlang einer Translationseinrichtung in einem Winkel zur Förderrichtung des Substrats bewegt wird.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragseinrichtung senkrecht zur Förderrichtung des Substrats bewegt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass mit zwei Auftragseinrichtungen geschlossene Muster erzeugt werden.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das niedrigviskose Vorläufermaterial photopolymerisierbar und/oder strahlungsvernetzbar ist.

FIG.1



2/2

FIG.2



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 675 209 A (PEDIGREW COLIN) 23 June 1987 (1987-06-23) claim 4 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 2003

Date of mailing of the international search report

10/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miao, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07105

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4675209	A	23-06-1987	
		EP 0085729 A1	17-08-1983
		CA 1220100 A1	07-04-1987
		DE 3267217 D1	12-12-1985
		JP 58155855 A	16-09-1983
<hr/>			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEBIETES
 IPK 7 C09J5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 675 209 A (PEDIGREW COLIN) 23. Juni 1987 (1987-06-23) Anspruch 4 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Miao, K

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4675209 A	23-06-1987	EP 0085729 A1	17-08-1983
		CA 1220100 A1	07-04-1987
		DE 3267217 D1	12-12-1985
		JP 58155855 A	16-09-1983
<hr/>			